

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Noriyuki MATSUKAZE et al.

Serial No.: NEW APPLICATION

Group Art Unit:

Filed: February 27, 2004

Examiner:

For: ORGANIC THIN FILM MANUFACTURING METHOD AND MANUFACTURING
APPARATUS

CLAIM FOR PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

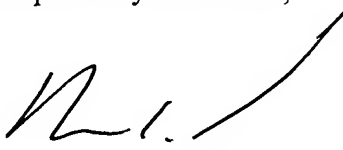
The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following country is hereby requested for the above-identified application and the priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

JAPAN 2003-276262 July 17, 2003

In support of this claim, a certified copy of said original foreign application is filed herewith. It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. 119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

Respectfully submitted,

02/27/04
Date



Marc A. Rossi
Registration No. 31,923

Attorney Docket: FUJI:301

ROSSI & ASSOCIATES
P.O. Box 826
Ashburn, VA 20146-0826

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 7 月 1 7 日
Date of Application:

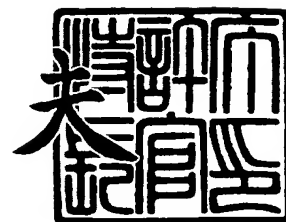
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 2 7 6 2 6 2
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 2 7 6 2 6 2]

出 願 人 富 士 電 機 ホ ー ル デ ィ ン グ ス 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 4 年 1 月 9 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 3 - 3 1 1 0 1 3 9

【書類名】 特許願
【整理番号】 03P01092
【提出日】 平成15年 7月17日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C23C 14/24
H05B 33/10
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号 富士電機株式会社内
 【氏名】 松風 紀之
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号 富士電機株式会社内
 【氏名】 木村 浩
【特許出願人】
 【識別番号】 000005234
 【氏名又は名称】 富士電機株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100077481
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 谷 義一
【選任した代理人】
 【識別番号】 100088915
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 阿部 和夫
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 013424
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9707403

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

真空チャンバー内に設置され、ラインソースを有する蒸着装置に対して、前記蒸着装置外に設置された材料導入部から前記ラインソースに有機材料を気相にて供給し、前記蒸着装置内に配設される基板上に前記有機材料の薄膜を形成する工程を含み、前記材料導入部は前記蒸着装置と独立に圧力設定可能な構造を有し、かつ前記蒸着装置と独立した排気装置を具えたことを特徴とする有機薄膜の製造方法。

【請求項 2】

前記材料導入部は、前記有機材料を保持するためのルツボと、前記ルツボを保持するためのルツボ固定手段と、前記ルツボを加熱する加熱手段とを有し、前記加熱手段により前記ルツボを加熱することにより前記有機材料を気化させることを特徴とする請求項 1 に記載の有機薄膜の製造方法。

【請求項 3】

前記ラインソースは供給された気相の有機材料を拡散させるための遮蔽板を有し、前記遮蔽板は温度調節されていることを特徴とする請求項 1 に記載の有機薄膜の製造方法。

【請求項 4】

真空チャンバー内に設置され、ラインソースを有する蒸着装置と、
前記蒸着装置外に設置され、前記蒸着装置と独立に圧力設定可能な構造を有し、かつ前記蒸着装置と独立した排気装置に接続されている材料導入部と
を具え、前記材料導入部から前記ラインソースに気相の有機材料を前記蒸着装置へと供給し、前記蒸着装置内に配設された基板上に前記有機材料の薄膜を形成することを特徴とする有機薄膜の製造装置。

【請求項 5】

前記材料導入部は、前記有機材料を保持するためのルツボと、前記ルツボを保持するためのルツボ固定手段と、前記ルツボを加熱する加熱手段とを有することを特徴とする請求項 4 に記載の有機薄膜の製造装置。

【請求項 6】

前記ラインソースは供給された気相の有機材料を拡散させるための遮蔽板を有し、前記遮蔽板は温度調節されていることを特徴とする請求項 4 に記載の有機薄膜の製造装置。

【請求項 7】

基板上に第 1 電極を積層する工程と、
前記第 1 電極上に、有機 EL 層を形成する工程と、
前記有機 EL 層上に第 2 電極を積層する工程と
を含み、前記有機 EL 層を形成する工程は、真空チャンバー内に設置され、ラインソースを有する蒸着装置に対して、前記蒸着装置外に設置された材料導入部から前記ラインソースに有機材料を気相にて供給し、前記蒸着装置内に配設される基板上に前記有機材料の薄膜を形成することを含み、前記材料導入部は前記蒸着装置と独立に圧力設定可能な構造を有し、かつ前記蒸着装置と独立した排気装置を具えたことを特徴とする有機 EL 素子の製造方法。

【請求項 8】

前記材料導入部は、前記有機材料を保持するためのルツボと、前記ルツボを保持するためのルツボ固定手段と、前記ルツボを加熱する加熱手段とを有し、前記加熱手段により前記ルツボを加熱することにより前記有機材料を気化させることを特徴とする請求項 7 に記載の有機 EL 素子の製造方法。

【請求項 9】

前記ラインソースは供給された気相の有機材料を拡散させるための遮蔽板を有し、前記遮蔽板は温度調節されていることを特徴とする請求項 7 に記載の有機 EL 素子の製造方法。

【請求項 10】

第 1 電極を形成する手段と、有機 EL 層を形成する手段と、第 2 電極を形成する手段と

を含み；前記有機 E L 層を形成する手段は、真空チャンバー内に設置され、ラインソースを有する蒸着装置と、前記蒸着装置外に設置され、前記蒸着装置と独立に圧力設定可能な構造を有し、かつ前記蒸着装置と独立した排気装置に接続されている材料導入部とを含み；前記材料導入部から前記ラインソースに気相の有機材料を前記蒸着装置へと供給し、前記蒸着装置内に配設された基板上に前記有機材料の薄膜を形成することを特徴とする有機 E L 素子の製造装置。

【請求項 1 1】

前記材料導入部は、前記有機材料を保持するためのルツボと、前記ルツボを保持するためのルツボ固定手段と、前記ルツボを加熱する加熱手段とを有することを特徴とする請求項 1 0 に記載の有機 E L 素子の製造装置。

【請求項 1 2】

前記ラインソースは供給された気相の有機材料を拡散させるための遮蔽板を有し、前記遮蔽板は温度調節されていることを特徴とする請求項 1 0 に記載の有機 E L 素子の製造装置。

【書類名】明細書

【発明の名称】有機薄膜の製造方法および製造装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機薄膜の製造方法および製造装置に関するものである。より詳細には、有機EL素子の製造に関して有用である、有機薄膜の製造方法および製造装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、情報通信の高速化と応用範囲の拡大が急速に進んでいる。この中で、表示デバイスには携帯性や動画を表示することなどの要求に対応できるような低消費電力で高速応答が可能な高精細表示デバイスが考案されている。特に有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子と称する）では、1987年にイーストマンコダック社のC. W. Tangにより2層積層構成で高い効率の有機EL素子が発表されて以来（非特許文献1参照）、現在にいたる間に様々な有機EL素子が開発されて一部実用化し始めている。

【0003】

有機EL素子の発光部（以下、有機EL層と称する）として用いられる有機化合物薄膜の成膜方法としては、加熱蒸着方法が採用されている。該方法においては、一般的にはボート、ルツボなどの容器に薄膜用材料を収容し、外側からヒーターなどで加熱する間接加熱方法が取られている。有機EL層を形成する場合には、その製膜面積内において中心値から±5%以下に収まる良好な膜厚分布を有することが望まれている。こうした要請に対して点蒸発源に近い蒸着源あるいはラインソースと呼ばれる蒸発源を用いる方法によって、大面積製膜技術の向上が図られている。

【0004】

一方、有機EL素子のコストダウンのためには、有機EL層の材料の利用効率を向上させることが不可欠とされている。現状では、点蒸発源を使用すると材料の蒸気流のほとんどが装置側壁に付着し、製膜基板にはわずかにしか蒸着されないため、その使用効率は非常に低い。このため、ラインソースと呼ばれる線状の蒸発源を用いて、製膜基板一蒸着源距離を短くすることによって、長手方向に良好な膜厚分布を有する、材料の利用効率および大面積化の点で優れた方法が開発されてきている（特許文献1参照）。図5に従来提案されているラインソースを用いた蒸着装置の概略図を示す。該装置は、排気装置53に連通された真空チャンバー50内に、有機材料56を収容する加熱ボート59を含むラインソース51を具え、ラインソース51に対向して基板が設置される。ルツボ59はヒーターを内蔵し、ヒーター用電源54に接続されている。ヒーターによる加熱によって、有機材料56が蒸発して蒸気流55となり、基板表面に堆積する。基板表面への有機材料の堆積を、膜厚計測用センサー57に接続された膜厚計測計58によって監視してもよい。また、側壁に対する有機材料の堆積を防止するための防着板52を設けてもよい。

【0005】

ラインソースあるいは点蒸発源型の蒸発源は、その大半が加熱ボート、ルツボ等あるいはその底面に材料を充填させる方法を採用している。しかし、蒸着すべき有機材料はその性質により昇華する材料もあれば、熔融した後に蒸発する材料もある。特に昇華性材料の場合、加熱された壁面に接した材料が優先的に蒸発するために膜厚分布に変化が生じる。このため蒸発源そのものを振動させて蒸着する方法も提案されている。近年では、ルツボ内にセラミックス、金属などの粉体または粉碎体と混合して収容し、ルツボを加熱する有機化合物の蒸着方法が提案されている（特許文献2参照）。これによれば、容器内の熱の伝達が向上し、材料の消費量によらず蒸着速度の低下や昇華効率の低下を改善できるとされている。

【0006】

また、滑らかかつ均一の有機材料の薄膜を低圧有機蒸着ないし低圧有機分子ビーム蒸着法により形成する方法および装置が提案されている（特許文献3参照）。該文献において

は、蒸着すべき有機分子を、独立した蒸発源からキャリアガスを用いて基板へと導く方法が開示されているが、蒸発源および成膜室のそれぞれが独立した排気系を有することを開示していない。

【特許文献1】特開2003-7464号公報

【特許文献2】特開2001-323367号公報

【特許文献3】特表2001-523768号公報

【非特許文献1】C. W. Tang, S. A. VanSlyke, Appl. Phys. Lett. 51, 913(1987)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

従来型のラインソースあるいは点蒸発源型の蒸発源を用いる場合、蒸着させる有機材料の充填毎に真空チャンバーを開放する必要があるが、たとえ真空開放をせずとも、保管時に材料中に含まれるガスや水分を飛ばすために充填直後に材料を一度加熱させる前処理が必要となる。また、昇華性材料を用いる場合と熔融後に蒸発する材料とでは最適な加熱条件が異なるため、材料の加熱方法の制御が複雑になる恐れがある。

【0008】

また、有機EL素子に適用される各有機材料は、それぞれ固有の温度-蒸気圧特性を有する。一般に昇華性材料における温度-蒸気圧特性は、その所定の蒸気流を得るための温度範囲が非常に狭く、温度に対して敏感であると言われている。したがって、そのような有機材料を大面積でしかも均一に蒸発させるためには、その温度管理は重要である。しかしながら、蒸発源が大型化するほど熱容量も大きくなり、均熱化までに膨大な時間が必要であり、その温度制御は非常に困難となる。また、蒸発源の大型化にともない、加熱ポート59への材料の搭載方法も考慮すべき点が多くある。たとえば、量産時に大量に材料を消費すると蒸発材料の表面が蒸着源中で下降し、膜厚分布および蒸着速度に変化をきたす可能性が生じる。

【0009】

さらに、図5に示すようなラインソース51を用いて長手方向に対して良好な膜厚分布を得るためには、加熱ポート59への材料の搭載方法も均一にする必要があるが、膜厚分布の再現性、安定性はその搭載方法にもよると考えられる。

【0010】

本発明が解決しようとする課題は以上のような量産時に発生する諸問題を解決し大面積蒸着が可能であるラインソースを提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明の第1の実施態様である有機薄膜の製造方法は、真空チャンバー内に設置され、ラインソースを有する蒸着装置に対して、前記蒸着装置外に設置された材料導入部から前記ラインソースに有機材料を気相にて供給し、前記蒸着装置内に配設される基板上に前記有機材料の薄膜を形成する工程を含み、前記材料導入部は前記蒸着装置と独立に圧力設定可能な構造を有し、かつ前記蒸着装置と独立した排気装置を具えたことを特徴とする。本製造方法を、有機EL素子の方法に利用することが可能である。

【0012】

本発明の第2の実施態様である有機薄膜の製造装置は、真空チャンバー内に設置され、ラインソースを有する蒸着装置と、前記蒸着装置外に設置され、前記蒸着装置と独立に圧力設定可能な構造を有し、かつ前記蒸着装置と独立した排気装置に接続されている材料導入部とを具え、前記材料導入部から前記ラインソースに気相の有機材料を前記蒸着装置へと供給し、前記蒸着装置内に配設された基板上に前記有機材料の薄膜を形成することを特徴とする。本製造装置は、有機EL素子の有機EL層を製造するための装置として有用である。

【0013】

本発明の第3の実施態様である有機EL素子の製造方法は、基板上に第1電極を積層す

る工程と、前記第1電極上に、有機EL層を形成する工程と、前記有機EL層上に第2電極を積層する工程とを含み、前記有機EL層を形成する工程は、真空チャンバー内に設置され、ラインソースを有する蒸着装置に対して、前記蒸着装置外に設置された材料導入部から前記ラインソースに有機材料を気相にて供給し、前記蒸着装置内に配設される基板上に前記有機材料の薄膜を形成することを含み、前記材料導入部は前記蒸着装置と独立に圧力設定可能な構造を有し、かつ前記蒸着装置と独立した排気装置を具えたことを特徴とする。

【0014】

本発明の第4の実施態様である有機EL素子の製造装置は、第1電極を形成する手段と、有機EL層を形成する手段と、第2電極を形成する手段とを含み；前記有機EL層を形成する手段は、真空チャンバー内に設置され、ラインソースを有する蒸着装置と、前記蒸着装置外に設置され、前記蒸着装置と独立に圧力設定可能な構造を有し、かつ前記蒸着装置と独立した排気装置に接続されている材料導入部とを含み；前記材料導入部から前記ラインソースに気相の有機材料を前記蒸着装置へと供給し、前記蒸着装置内に配設された基板上に前記有機材料の薄膜を形成することの特徴とする。

【0015】

前記第1～第4の実施態様で、前記材料導入部は、前記有機材料を保持するためのルツボと、前記ルツボを保持するためのルツボ固定手段と、前記ルツボを加熱する加熱手段とを有し、前記加熱手段により前記ルツボを加熱することにより前記有機材料を気化させてもよい。さらに、前記真空チャンバー内に供給された気相の有機材料を拡散させるための遮蔽板を有し、前記遮蔽板を温度調節して遮蔽板に対する有機材料の付着を防止してもよい。

【発明の効果】

【0016】

このような構造を取る利点は

- ・材料導入部が独立しており、材料充填が装置外部で行なわれるので、蒸着チャンバーを大気開放する必要がないこと
 - ・材料導入部が独立しており、有機材料が蒸気として供給されるために、該材料が昇華性であるか溶解性であるかを問わずにラインソースの設計ができること、および
 - ・材料を蒸気で供給するため、材料の蒸発面の影響を考慮する必要がなく、量産時に何回使用しても、膜厚分布や成膜速度の変動が少なく、制御が容易であること
- などがあげられる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

本発明の有機薄膜の形成装置の例を図1に示す。本発明の装置は、真空チャンバー10と材料導入部20とがジョイント部27に設けられたバルブ21によって区分され、それぞれ独立した真空系となっている。したがって、真空チャンバー10および材料導入部20のそれぞれが、独立した排気装置13aおよび13bと連通されている。真空チャンバー10は、ラインソース11と、ラインソース11と対向して配置される基板を含む。複数の基板を保持することが可能な基板ホルダ（不図示）を真空チャンバー10内に設けて、複数の基板に対して同時に製膜を行うことも可能である。ラインソース11は、材料導入部20からジョイント部27を介して連通されるガス分配管23と、ガス分配管23と基板との間に位置する遮蔽板19とを含む。ガス分配管23および遮蔽板19は、それぞれ有機材料の付着を防止するための加熱手段（不図示）を含み、該加熱手段は、ヒーター用電源14に接続されている。真空チャンバー10内に、膜厚計測用センサー17を設け、それを膜厚計測計18に接続して、基板上的成膜状況を確認しながら、有機薄膜の形成を行ってもよい。さらに、真空チャンバー10の内側側壁に、防着板12を設けてもよい。防着板12に加熱手段（不図示）をさらに設けて、有機材料の付着を防止することが好ましい。

【0018】

本発明のラインソース 11 は、ラインソース底部に設けたルツボに有機材料を充填するのではなく、真空チャンバー 10 外に設置した材料導入部 20 から、ジョイント部 27 を介して、ラインソース 11 内のガス分配管 23 に気相の有機材料がラインソース 11 下部より供給される構造になっている。ラインソース 11 は、被製膜基板の製膜される領域以上の長さを有する。ラインソース 11 上方を被製膜基板が通過すること、あるいは被製膜基板下方を通過することによって、所望の蒸着を行うことが可能である。ラインソース 11 内部には、下部からの蒸気流がソース内で一定になるように多数の孔の開いた遮蔽板 19 が設置されている。ラインソース 11 にヒーターのような加熱手段(不図示)を設置し、ラインソース 11 を加熱して気相の有機材料の堆積を防止することが好ましい。

【0019】

遮蔽板 19 は、下方に設置したガス分配管 23 より供給される有機材料を、上方に設置した基板全面に、偏りなく蒸気を均一に分配させるための構造物である。遮蔽板 19 としては、蒸気を遮蔽および分配することが出来る板、構造物等であればよい。その形状や大きさは特に限定されるものではなく、必要に応じて適切な形状、大きさとすればよい。図 3 に、本発明において用いられる遮蔽板 19 の一例の上面図を示す。図 3 の構造においては、遮蔽板 19 の全面にわたって、多数の整流用孔 31 を有している。整流用孔 31 のそれぞれの形状、大きさおよび分布は、適宜決定することができる。また、遮蔽板 19 の材質も特に限定されるものではないが、Cu、Ta、Mo などの金属、SUS などの合金、あるいはアルミナ、ジルコニア、窒化アルミニウムなどのセラミックスなど原料の有機材料と反応・結合しないような物質であることが必要である。良好な熱伝導率を有する Cu や Mo などが好ましい。さらに、遮蔽板 19 にヒーターのような加熱手段(不図示)を設置し、ヒーター用電源 14 に接続して遮蔽板 19 を加熱し気相の有機材料の堆積を防止することが好ましい。

【0020】

ガス分配管 23 は、ジョイント部 27 に接続され、ジョイント部 27 を介して供給される気相の有機材料をラインソース 11 全体に均一に分配するための構造物である。ガス分配管 23 としては、蒸気を分配することが出来る管など構造物等であればよい。その形状や大きさは特に限定されるものではなく、必要に応じて適切な形状、大きさとすればよい。図 4 に、本発明において用いられるガス分配管 23 の一例の上面図を示す。図 4 の構造においては、ガス分配管 23 は複数の直角の屈曲部を有し、ガス分配管 23 の全長にわたって、多数の整流用孔 31 を有している。整流用孔 31 のそれぞれの形状、大きさおよび分布は、適宜決定することができる。また、ガス分配管 23 の材質も特に限定されるものではないが、Cu、Ta、Mo などの金属、SUS などの合金、あるいはアルミナ、ジルコニア、窒化アルミニウムなどのセラミックスなど原料の有機材料と反応・結合しないような物質であることが必要である。良好な熱伝導率を有する Cu や Mo などが好ましい。さらに、ガス分配管 23 にヒーターのような加熱手段(不図示)を設置し、ヒーター用電源 14 に接続してガス分配管 23 を加熱し気相の有機材料の堆積を防止することが好ましい。

【0021】

図 2 は、本発明の装置に用いられる材料導入部 20 の例を示す概略断面図である。材料導入部 20 は、有機材料 24 を収容するルツボ 25 を具え、ルツボ 25 は、任意の固定手段により、好ましくはジョイント部 27 と正対するように保持される。さらに、ルツボの周囲にヒーター用電源 26 に接続されたヒーター 22 などの加熱手段を設け、該加熱手段によってルツボ 25 中の有機材料 24 を昇華または熔融の後に蒸発させ、有機材料を気相として真空チャンバ 10 へと導入する。また、材料導入部 20 の側壁にもヒーター(不図示)を設け、該ヒーターをヒーター用電源 26 に接続して側壁を加熱し、気相状態の有機材料の付着を防止してもよい。

【0022】

あるいはまた、材料導入部 20 にガス導入口(不図示)をさらに設けて、N₂ や Ar のような不活性ガスをキャリアガスとして導入し、ルツボ 25 にて蒸発する気相材料を真空

チャンバー内へ導入する方式の適用も可能である。

【0023】

本発明の装置において、ジョイント部 27 に設けられたバルブ 21 を閉止することによって、材料導入部 20 内部の圧力を真空チャンバー 10 から独立して変化させることが可能である。すなわち、材料導入部 20 のみを大気圧に開放して、ルツボ 25 内の有機材料 24 の補充が可能である。

【0024】

本発明の有機薄膜の製造方法は、材料導入部 22 のルツボ 25 内に収容されている有機材料を加熱して蒸発させ、蒸発した気相状態の有機材料をジョイント部 27 を経由してラインソース 11 内のガス分配管 23 へに導入してラインソース 11 内に分配し、さらに遮蔽板 19 を通して真空チャンバー 10 内へと導入され、最終的に被製膜基板上に有機材料を堆積させることを含む。

【0025】

このように、真空チャンバー 10 外部の材料導入部 22 で気化された有機材料を真空チャンバー 10 内（すなわちラインソース 11 内）に導入することができるので、有機材料 24 が昇華性材料であるか、熔融後に蒸発する材料であるかを問わずラインソース 11 の設計が可能である。また、真空チャンバー 10 内に有機材料が気相状態で供給されるため、ラインソース 11 の設計時に材料の蒸発面の変化の影響を考慮する必要がなく、量産時に何回使用しても膜厚分布や製膜速度の変動が少なく、製膜時の制御が容易となる。また、前述のように、蒸着によって消費された有機材料をあらたに充填する場合には、真空チャンバー 10 全体を大気に暴露することなく、材料導入部 20 のみを大気開放して材料の充填を行なうことが可能となる。そして、バルブ 21 を閉じた状態で、有機材料中に含まれるガスや水分を飛ばすための加熱前処理を行うことができる。本発明の方法においてはより狭い空間で前処理をすることができるので、この段階における材料の消失を最小限とすることが可能となる。

【0026】

原料となる有機材料としては、気相堆積法で成膜可能な物質であれば特に限定されるものではなく、種々の有機材料を用いることができる。例えば、ポリアセチレン、ポリイン等の鎖状高分子；ポリアセン（アントラセン等）や金属キレート化合物（銅フタロシアニン等）の分子結晶等の電子共役系有機半導体物質；アントラセン、ジエチルアミン類、p-フェニレンジアミン、テトラメチル-p-フェニレンジアミン（TMPD）、テトラチオフルバレン（TTF）等のドナーとなる化合物と、テトラシアノキノジメタン（TCNQ）、テトラシアノエチレン（TCNE）、p-クロラニル等のアクセプタとなる化合物とから構成される電荷移動錯体；色材料；蛍光材料；液晶材料等を、本発明の有機材料として用いることができる。

【0027】

基板上への製膜を行う際には、真空チャンバー 10 および材料導入部 20 の圧力を $10 \text{ Pa} \sim 10^{-7} \text{ Pa}$ に設定した後に、材料導入部 20 の側壁、ジョイント部 27、ガス分配管 23、遮蔽板 19 および防着板 12 の温度を、真空チャンバー 10 の設定温度よりも高く設定し、これらの部位への有機材料の付着および再結晶化を防止することが好ましい。さらに、前述の材料導入部 20 の側壁、ジョイント部 27、ガス分配管 23、遮蔽板 19 および防着板 12 は、それぞれ独立したヒーターによって加熱されるので、それぞれの部位に関して最適の温度を設定することが可能となると同時に、各部位が所定の温度に達するまでに要する時間を短縮することが可能となる。

【0028】

また、有機材料の堆積により形成される有機薄膜の膜厚分布に影響を与えるガス分配管 23 および遮蔽板 19 の温度分布を適切に制御することが好ましい。ガス分配管 23 および遮蔽板 19 のそれぞれに関して、全体を $380 \sim 400^\circ\text{C}$ の均一な温度に設定してもよい。あるいはまた、ガス分配管 23 および遮蔽板 19 が独立して制御される複数のヒーターの組を備えて、該複数のヒーターの組を個別に制御することによって、適切な温度分布

を達成してもよい。

【0029】

次に、バルブ21を開放し、ルツボ25を通常150～500℃程度、好ましくは200～400℃程度に加熱して、有機材料24を蒸発させる。従来型のラインソースを用いる場合、有機材料の装填量が多くラインソース全体（特に加熱ポート内）の熱容量が大きいために、ラインソースが所定の温度に達し一定となるまでに、かなり長い時間が必要であった。しかしながら、本発明の方法においては、有機材料の再装填が容易であること、ならびに基板以外の部位への有機材料の付着を防止することが可能であるので、1回の製膜に用いる有機材料の装填量を少なくしてその熱容量を小さくし、相対的に短い時間で所定の温度に到達することが可能である。

【0030】

上記の有機薄膜の製造方法および製造装置は、有機EL素子の製造において利用することが可能である。有機EL素子は、支持基板上に第1電極、有機EL層および第2電極を少なくとも含む構造を有する。

【0031】

支持基板として、ガラスやプラスチックなどからなる絶縁性基板、半導電性や導電性基板に絶縁性の薄膜を形成した基板、またはポリオレフィン、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂またはポリイミド樹脂などから形成される可撓性フィルムなどを用いることができる。

【0032】

第1電極および第2電極は、それぞれ有機EL層に対して正孔および電子を注入する陽極または陰極の何れかとして用いられる。陽極は、正孔の注入を効率よく行うために、ITO、IZOなどの透明導電性金属酸化物のような仕事関数が高い材料を用いて形成される。反射性の陽極が所望される場合には、透明導電性金属酸化物と反射性金属または合金（Al、Ag、Mo、Wなどの金属またはそれらの合金、NiP、NiB、CrP、CrBなどのアモルファス金属または合金、あるいはNiAlなどの微結晶性合金）との積層構造を、陽極として用いることが可能である。また、必要に応じて、透明導電性金属酸化物の表面を、UV、プラズマ等を用いて処理して、有機EL層に対する正孔注入性を向上させてもよい。陰極は、たとえばアルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミニウムのような電子注入性金属またはそれらの合金のような仕事関数の小さい材料が望ましい。良好な成膜性および低い抵抗率を達成するためには、アルミニウム合金（特に、アルカリ金属、アルカリ土類金属との合金など）、AgMg合金などを用いることが好ましい。あるいはまた陰極が透明であることが望ましい場合には、前述の電子注入性金属またはそれらの合金の超薄膜（膜厚10nm以下）と、透明導電性酸化物との積層体を陰極として用いることが可能である。第1電極および第2電極は、蒸着、スパッタ、CVD、レーザアブレーションなどの当該技術において知られている方法を用いて形成することができる。

【0033】

独立して制御可能な発光部をマトリクス状に配列した有機EL素子が求められる場合、第1電極および第2電極50を、それぞれ直交する方向に延びるラインパターンを有する複数の部分電極から形成して、電圧を印加した部分電極の交差する部分が発光するパッシブマトリクス駆動型素子を形成してもよい。あるいはまた、基板上に発光部に1対1に対応させたスイッチング素子（TFTなど）を形成して、該スイッチング素子に1対1に対応させた複数の部分電極から構成される第1電極と接続し、有機EL層上に一体として形成された第2電極と組み合わせて、いわゆるアクティブマトリクス駆動型素子を形成してもよい。

【0034】

本発明の有機EL素子は、基板側（第1電極側）から光を取り出してもよいし、第2電極側から光を取り出してもよい。光を取り出す方向は、第1又は第2電極の一方を反射性とし、他方を透明とすることによって制御可能である。

【0035】

有機EL層は、正孔および電子の注入を受けて、近紫外から可視領域の光、好ましくは青色から青緑色領域の光を発する層である。白色光を発する有機EL層を用いてもよい。本発明の有機EL素子を形成するに当たり、前述の有機EL層を構成するそれぞれの層を本発明の製造方法および製造装置を用いて形成することが望ましい。有機EL層は、少なくとも有機発光層を含み、必要に応じて、正孔注入層、正孔輸送層、電子輸送層および／または電子注入層を介在させた構造を有する。具体的には、下記のような層構成からなるものが採用される。

- (1) 有機発光層
- (2) 正孔注入層／有機発光層
- (3) 有機発光層／電子注入層
- (4) 正孔注入層／有機発光層／電子注入層
- (5) 正孔注入層／正孔輸送層／有機発光層／電子注入層
- (6) 正孔注入層／正孔輸送層／有機発光層／電子輸送層／電子注入層

(上記において、第1電極は有機発光層または正孔注入層に接続され、第2電極は有機発光層または電子注入層に接続される)

【0036】

上記各層の材料としては、公知のものが使用される。青色から青緑色の発光を得るためには、有機発光層中に、例えばベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系、ベンゾオキサゾール系などの蛍光増白剤、金属キレート化オキソニウム化合物、スチリルベンゼン系化合物、芳香族ジメチリジン系化合物などが好ましく使用される。あるいはまた、ホスト化合物にドーパントを添加することによって、白色光を含む種々の波長域の光を発する有機発光層を形成してもよい。ホスト化合物としては、ジスチリルアリーレン系化合物、N, N'-ジトリル-N, N'-ジフェニルビフェニルアミン (TPD)、アルミニウムトリス (8-キノリノラート) (Alq) 等を用いることができる。ドーパントとしては、ペリレン (青紫色)、クマリン6 (青色)、キナクリドン系化合物 (青緑色～緑色)、ルブレン (黄色)、4-ジシアノメチレン-2-(p-ジメチルアミノスチリル)-6-メチル-4H-ピラン (DCM、赤色)、白金オクタエチルポルフィリン錯体 (PtOEP、赤色) などを用いることができる。

【0037】

電子注入層の材料としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属またはそれらを含む合金、アルカリ金属フッ化物などの電子注入性材料の薄膜 (膜厚10nm以下) としてもよい。あるいはまた、アルカリ金属ないしアルカリ土類金属をドーパしたアルミニウムのキノリノール錯体を用いてもよい。電子輸送層の材料としては、2-(4-ビフェニル)-5-(p-トシルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール (PBD) のようなオキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、トリアジン誘導体、フェニルキノキサリン類、アルミニウムのキノリノール錯体 (たとえばAlq₃) などを用いることができる。

【0038】

正孔輸送層の材料としては、TPD、N, N'-ビス (1-ナフチル)-N, N'-ジフェニルビフェニルアミン (α -NPD)、4, 4', 4''-トリス (N-3-トリル-N-フェニルアミノ) トリフェニルアミン (m-MTDATA) などのトリアリールアミン系材料を含む公知の材料を用いることができる。正孔注入層の材料としては、フタロシアンニン類 (銅フタロシアンニンなど) またはインダンスレン系化合物などを用いることができる。

【0039】

前述の有機EL素子に対して、カラーフィルタ層ないし色変換層をさらに設けて、所望の色相の光を発する有機EL素子を形成してもよい。カラーフィルタ層とは、有機EL層からの発光の内、特定波長域の光のみを透過させる層である。色変換フィルタとは、有機EL層からの発光の特定波長域の成分を吸収し別の波長域の光を放出する、いわゆる波長分布変換を行う層である。たとえば、青色～青緑色の成分を吸収して、赤色光を放射する赤色変換層を設けてもよい。色変換層とカラーフィルタ層を組み合わせ用いて、放出さ

れる光の色純度を向上させてもよい。さらに、独立して制御される複数の発光部を有する有機EL素子を用いる場合、複数種のカラーフィルタ層ないし色変換層を組み合わせ、多色表示ディスプレイを形成することが可能である。色変換層およびカラーフィルタ層は、当該技術において知られている任意の材料から形成することが可能である。

【0040】

以下、実施例によって本発明をより具体的に説明するが、それらは本発明を限定するものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において種々変更可能であることは言うまでもない。

【0041】

(実施例1)

図1に示す製膜装置を用いて、製膜速度の安定性に関する実証試験を行なった。内容積 0.2 m^3 の真空チャンバー10中に、 $770\text{ mm} \times 150\text{ mm}$ の取付領域を有する基板ホルダに $50\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ の寸法のガラス基板を15行3列配置した。遮蔽板19は $800\text{ mm} \times 200\text{ mm}$ の寸法、および全面にわたって均一に分布した直径3mmの円形整流用孔を有し、開口率(整流用孔の総面積/遮蔽板の総面積)は0.5%であった。遮蔽板19と基板との距離を150mmにした。一方、内容積 0.05 m^3 の材料導入部20中に、口径50mm、深さ100mmのルツボ25を設け、その中に100gのトリス(8-キノリノラト)アルミニウム(Alq_3)を装填した。 Alq_3 は、有機EL素子の電子輸送性材料として一般的に用いられる材料であり、昇華性を有することが知られている。真空チャンバー10と材料導入部20とは、内径20mmのSUS製パイプであるジョイント部27にて接続され、該パイプの先端は、均一に分布した直径2mmの円形整流用孔を有する内径4mmのガス分配管23に接続した。

【0042】

以上の装置を用いて、目標製膜速度を 10 nm/sec に設定し、制御性および昇温過程について検証した。遮蔽板、ジョイント部および材料導入部側壁用のヒーターに関して、 400°C の目標温度を設定した。真空チャンバー10および材料導入部20を 10^{-5} Pa まで減圧した後に、すべてのヒーターに対して同時に電源を投入した。

【0043】

電源投入後、各部の温度が安定してから、続いて目標温度 320°C に設定されたルツボのヒーターの電源を投入した。 Alq_3 が加熱され、基板に対する製膜速度が 10 nm/sec に到達するまで2時間を要した。一連の実験で、ルツボ内の有機材料は約8g消失した。

【0044】

(比較例1)

図5に示す従来型の製膜装置を用いて、実施例1と同様に、制御性、昇温過程、および製膜速度の安定性に関する実証試験を行なった。内容積 0.2 m^3 の真空チャンバー10中に、 $770\text{ mm} \times 150\text{ mm}$ の取付領域を有する基板ホルダに $50\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ のガラス基板を15行 \times 3列に配置し、ガラス基板表面から150mmの位置に開口部 $850\text{ mm} \times 35\text{ mm}$ 、深さ50mmの抵抗加熱ボート59を配置し、100gの Alq_3 を装填した。

【0045】

次いで、真空チャンバー50を 10^{-5} Pa に減圧し、目標温度 400°C に設定された防着板52のヒーターに電源を投入した。

【0046】

電源投入後、各部の温度が安定してから、引き続き目標温度 320°C に設定された抵抗加熱ボートのヒーターに電源を投入し、製膜を開始した。 Alq_3 が加熱され基板に対する製膜速度が 10 nm/sec に到達するまで約5時間を要した。電源投入後、各部の温度が安定するまでにボート内から消失した Alq_3 は約20gに及んだ。

【0047】

(実施例2)

実施例 1 に記載の装置を用いて、平均膜厚が 300 nm となるように 30 秒間にわたって製膜を行い、Alq₃ をガラス基板上に積層させた。

【0048】

その後、触針式膜厚計にて作製した全てのガラス基板の有機薄膜の膜厚を測定した。その結果、相対膜厚（45 枚のガラス基板の内、最も厚い有機薄膜の膜厚に対する、最も薄い有機薄膜の膜厚の比）が 0.9 以上であった。この結果から、本発明の薄膜製造方法によって、膜厚分布の少ない、均一な膜厚の薄膜を形成することが出来ることがわかった。

【0049】

さらに、本発明の装置を用いて、製膜回数に対する膜厚再現性についても検討を実施した。実施例 1 の装置を用い、途中では有機材料を補充することなしに、30 秒間にわたる Alq₃ の製膜を連続 50 回繰り返した。第 50 回目に得られた Alq₃ 薄膜は、平均膜厚 296 nm、相対膜厚が 0.9 以上を有し、第 1 回目に得られた Alq₃ 薄膜と同等の膜厚および膜厚の均一性を有した。このことから、本発明の方法は、製膜を繰り返し行なってルツボ内の有機材料が消費されていった場合においても、高い膜厚再現性を得ることが分かった。

【0050】

（比較例 2）

比較例 1 に記載の装置を用いて、平均膜厚が 300 nm となるように 30 秒間にわたって製膜を行い、Alq₃ をガラス基板上に積層させた。その後、触針式膜厚計を用いて、作製した有機薄膜の膜厚を測定した。その結果、相対膜厚が 0.8 以下という大きな膜厚分布を有することがわかった。

【0051】

真空チャンバー 50 内に放射温度計を別途設けて、ラインソース 51 の温度を監視したところ、ラインソース 51 の長手方向において 5～10℃程度の温度分布が存在することが分かり、このことが大きな膜厚分布を有することの要因の 1 つであることがわかった。また、有機材料 56 をラインソース 51（より具体的には抵抗加熱用ボート 59）内に導入する際の、有機材料の偏りやバラツキも影響していると考えられる。

【0052】

さらに、製膜回数に対する膜厚再現性についても検討を実施した。比較例 1 の装置を用い、途中では有機材料を補充することなしに、30 秒間にわたる Alq₃ の製膜を連続 50 回繰り返した。第 11 回目の成膜において、得られた Alq₃ 薄膜は 360 nm の平均膜厚および 0.8 の相対膜厚を有し、第 1 回目に得られた Alq₃ 薄膜と同等の膜厚および膜厚を再現できなかった。このことから、従来技術の蒸発源を用いる装置の膜厚再現性は低いものであることが分かる。

【0053】

（実施例 3）

実施例 1 の成膜装置を用いて、有機 EL 素子の作製を試みた。ロードロックを有する搬送用真空槽に 3 組の実施例 1 の成膜装置を連結して、真空を破らずに基板を各成膜装置に移動できるようにした。770 mm×150 mm の取り付け領域を有する基板ホルダに、膜厚 100 nm の ITO を積層したガラス基板（50 mm×50 mm）を 15 行 3 列に配列して取り付け、ロードロックから搬送用真空槽中に搬入した。

【0054】

次に、基板ホルダを第 1 の製膜装置中に搬入し、製膜速度 2 nm/sec において膜厚 40 nm の α -NPD を積層して、ホール輸送層を形成した。そして、基板ホルダを第 2 の製膜装置中に搬入し、製膜速度 2 nm/sec において膜厚 60 nm の Alq₃ を積層して、電子輸送性発光層を形成した。最後に、基板ホルダを第 3 の製膜装置中に搬入し、製膜速度 2 nm/sec において膜厚 100 nm の Ag-Mg 合金（Mg 90 質量%）を積層して、電子注入性陰極を形成し、有機 EL 素子を得た。

【0055】

得られた 45 個の有機 EL 素子に対して、ITO を陽極、Ag-Mg を陰極として 20

Vの電圧を印加し、輝度の電流効率を測定した。45個の素子の平均電流効率は、4cd/Aであり、そのバラツキ（平均電流効率に対する、平均電流効率からの最大偏差の比の絶対値）は $\Delta 10\%$ 以内であった。

【0056】

（比較例3）

製膜装置として比較例1の装置を用いたことを除いて、実施例3と同様に有機EL素子を作製した。

【0057】

得られた45個の素子を評価した結果、実施例3とほぼ同等の平均電流効率を有することがわかった。しかしながら、そのバラツキは $\Delta 20\%$ と大きいことがわかった。このバラツキは、比較例2で述べたように、素子の膜厚分布が大きく影響として発生したものと考えている。

【0058】

以上のように、本発明によれば、有機材料の充填が真空チャンバーから独立した材料導入部で行なわれるので、材料充填時に蒸着チャンバーを大気開放する必要がなく；材料が独立した材料導入部から気相状態で供給されるために、用いる材料が昇華性であるか熔融後に蒸発するものであるかを問わずラインソースの設計ができ；製造時に材料の蒸発面の変化が与える影響を考える必要がなく；量産時に何回使用しても膜厚分布や製膜速度の変動が少なく；有機材料の利用効率が高く；制御が容易で大量生産にも対応が可能な、大面積基板への有機材料の蒸着が可能である、有機薄膜の製造装置および製造方法を実現することができる。該製造装置および製造方法は、大面積の有機EL素子の製造において特に有効である。

【図面の簡単な説明】**【0059】**

【図1】本発明の蒸着装置を示す概略断面図である。

【図2】本発明の蒸着装置の材料導入部を示す概略断面図である。

【図3】本発明の蒸着装置の遮蔽板の例を示す概略上面図である。

【図4】本発明の蒸着装置のガス分配管の例を示す概略上面図である。

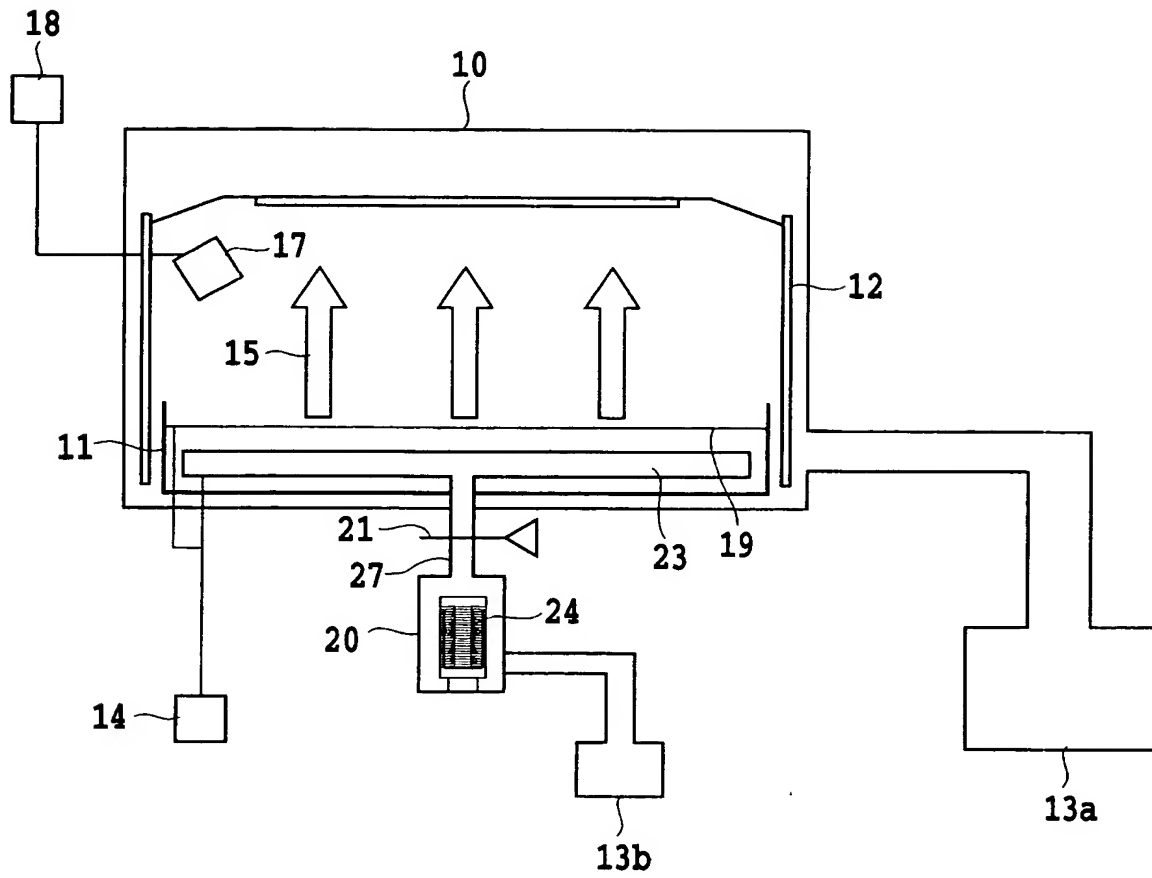
【図5】従来技術のラインソースを用いる蒸着装置の例を示す概略断面図である。

【符号の説明】**【0060】**

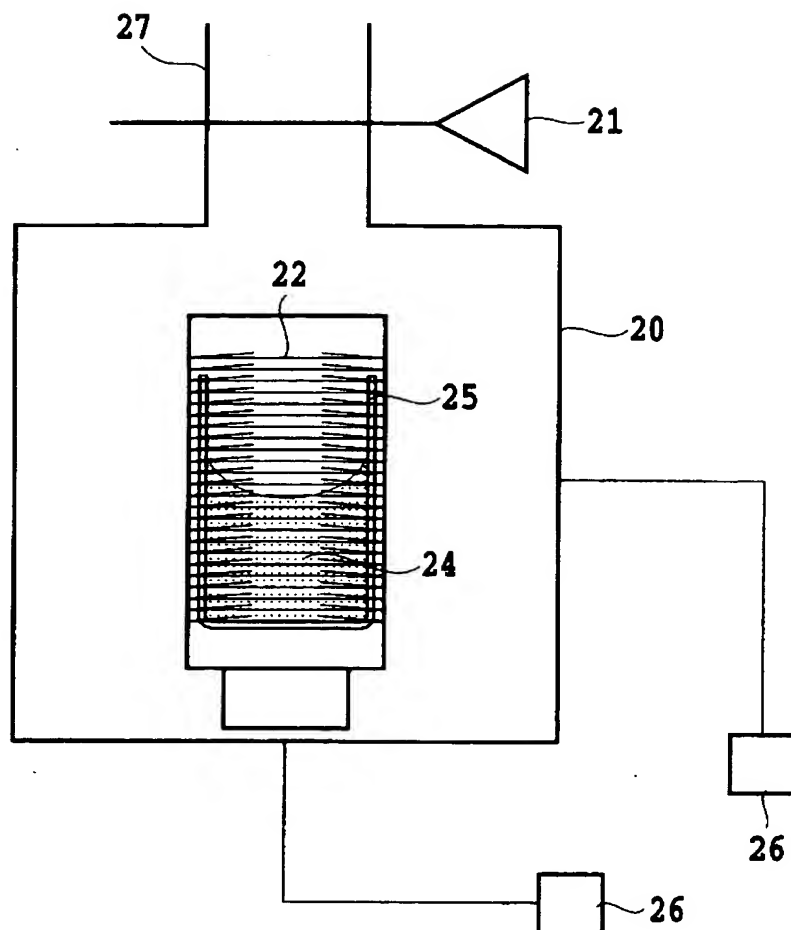
- 10, 50 真空チャンバー
- 11 ラインソース
- 12, 52 防着板
- 13a, b, 53 排気装置
- 14, 54 遮蔽板ヒーター用電源
- 15, 55 蒸気流
- 17, 57 膜厚計測用センサー
- 18, 58 膜厚計測計
- 19 遮蔽板
- 20 材料導入部
- 21 バルブ
- 22 ヒーター
- 23 ガス分配管
- 24, 56 有機材料
- 25 ルツボ
- 26 ヒーター用電源
- 27 ジョイント部
- 31 整流用孔
- 51 ラインソース

5 9 抵抗加熱用ボート

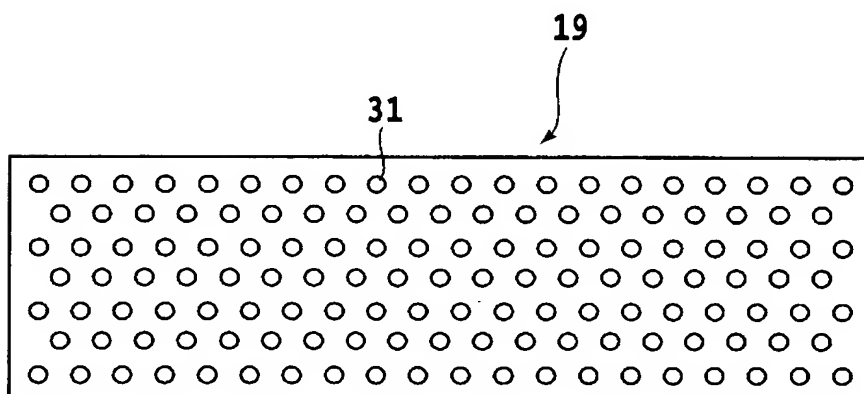
【書類名】 図面
【図 1】



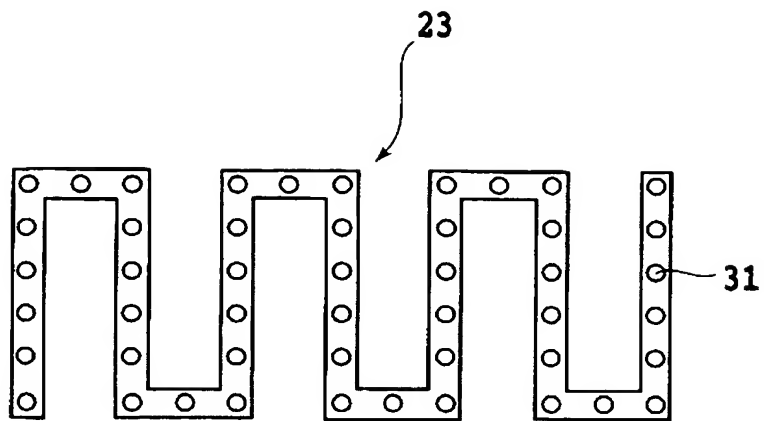
【図 2】



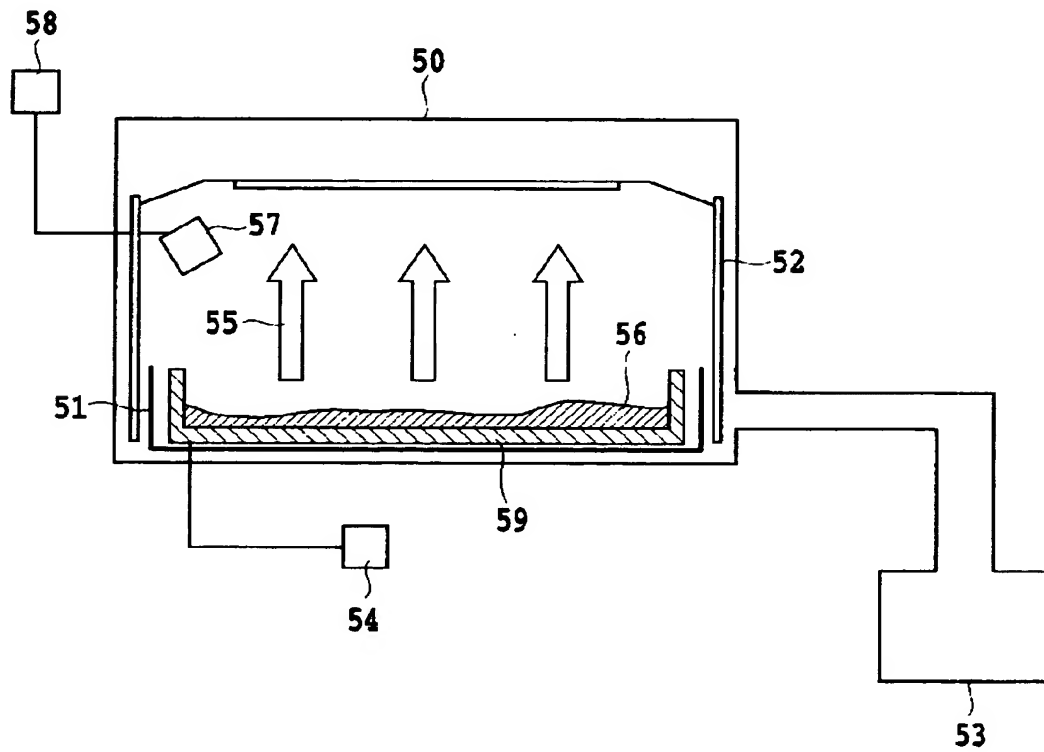
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 有機材料の加熱方法の制御を単純に行うことができ、蒸着される有機材料の温度管理が容易であり、かつ得られる有機薄膜の膜厚分布の再現性、安定性に優れた有機薄膜の製造方法および製造装置の提供。

【解決手段】 真空チャンバー内に設置された蒸着装置に対して、蒸着装置外に設置された材料導入部から有機材料を気相にて供給し、蒸着装置内に配設される基板上に有機材料の薄膜を形成する工程を含み、材料導入部は蒸着装置と独立に圧力設定可能な構造を有し、かつ蒸着装置と独立した排気装置を具えたことを特徴とする有機薄膜の製造方法。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 2 7 6 2 6 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 3 4]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 9 月 5 日
 [変更理由] 新規登録
 住 所 神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号
 氏 名 富士電機株式会社

2. 変更年月日 2 0 0 3 年 1 0 月 2 日
 [変更理由] 名称変更
 住 所 神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号
 氏 名 富士電機ホールディングス株式会社